

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06342690 A**

(43) Date of publication of application: **13.12.94**

(51) Int. Cl

**H05B 33/14**

**C09K 11/06**

**H05B 33/22**

(21) Application number: **05101073**

(22) Date of filing: **27.04.93**

(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **YOSHINO KATSUMI  
ONISHI TOSHIHIRO  
NOGUCHI MASANOBU**

**(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To use an organic electroluminescence element, of which light-emission color is changed by applying voltage, for a device such as a plane light source of a multi-color back light and a flat panel color display or the like.

**CONSTITUTION:** At least one light emitting layer is provided between a pair of positive electrode and negative electrode, at least any one of which is made of transparent or translucent material. The light emitting

layer is made of the mixture of the conjugated high molecular and the fluorescent low molecular compound, and the wave length of the emitted light is changed according to voltage.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-342690

(43)公開日 平成6年(1994)12月13日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 05 B 33/14  
C 09 K 11/06  
H 05 B 33/22

識別記号 庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全8頁)

(21)出願番号 特願平5-101073

(22)出願日 平成5年(1993)4月27日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 吉野 勝美

大阪府岸和田市尾生町166-3

(72)発明者 大西 敏博

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72)発明者 野口 公信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【目的】電圧を加えると発光色が変化し、多色のパックライトの面状光源、フラットパネルカラーディスプレイ等の装置として用いることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】少なくとも一方が透明または半透明である一对の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が共役系高分子と蛍光性低分子化合物とが混合されてなる層であり、電圧により発光波長が変化することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が共役系高分子と蛍光性低分子化合物とが混合されてなる層であり、電圧により発光波長が変化することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が共役系高分子と蛍光性低分子化合物とが混合されてなる層であり、かつ陰極と該発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けてなり、電圧により発光波長が変化することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が共役系高分子と蛍光性低分子化合物とが混合されてなる層であり、かつ陽極と該発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けてなり、電圧により発光波長が変化することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が共役系高分子と蛍光性低分子化合物とが混合されてなる層であり、かつ陰極と該発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層と、陽極と該発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層とを設けてなり、電圧により発光波長が変化することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子ということがある。）に関する。詳しくは、共役系高分子と蛍光性低分子化合物とが混合されてなる層を発光層として用いた有機EL素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から用いられている無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、無機EL素子ということがある。）は発光させるのに高電圧が必要であった。最近、Tangらは有機蛍光色素を発光層とし、それに電子写真の感光体等に用いられていた有機電荷輸送性化合物を積層した二層構造を有する有機EL素子を作製し、発光層のみを有するものに比較して低電圧駆動、高効率、高輝度の有機EL素子を実現させた（特開昭59-

194393号公報）。有機EL素子は無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特長があることから、素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている〔ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）27巻、L269（1988年）〕、〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J. Appl. Phys.）65巻、3610頁（1989年）〕。

【0003】これまでに、発光材料を複数混合使用することは高輝度化を目的として報告され、電子と正孔の再結合で生じた励起状態が励起エネルギーの低い発光材料に移動し、発光することが試みられている。励起エネルギーの低い発光材料として、蛍光の量子収率の高い材料を用いることにより、発光効率を高める方法が開示されている。しかし、発光波長は励起エネルギーの小さい蛍光化合物の蛍光波長と一致している。また、高分子量の発光材料としては、WO9013148号公開明細書、特開平3-126787号公報、アプライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）58巻、1982頁（1991年）などで単独で用いることが提案されているにすぎなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまで報告してきた有機EL素子は用いる発光材料により、発光色が決まり、多色化には、異なる発光色を示す素子を複数個組み合わせる必要があった。EL素子は直流電圧で駆動しており、電圧値により発光色を変える試みはこれまで報告されていなかった。本発明の目的は共役系高分子と蛍光性低分子化合物の混合物を発光層とし、電圧により、発光色が異なる有機EL素子を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、共役系高分子材料を発光層として用いた有機EL素子の多色化を鋭意検討してきた。その結果、共役系高分子と蛍光性低分子化合物とを混合し、これらを発光材料として、正孔を注入する陽極と電子を注入する陰極との間に発光層を

形成することにより、共役系高分子材料を単独で用いた場合、または共役系高分子からなる層と蛍光性低分子化合物からなる層とを積層して用いた場合に比べて、電圧により発光スペクトルが変化することを見い出し、本発明に至った。

## 【0006】すなわち、本発明は次に記す発明である。

（1）少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が共役系高分子と蛍光性低分子化合物とが混合されてなる層であり、電圧により発光波長が変化すること

を特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(2) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が共役系高分子と蛍光性低分子化合物とが混合されてなる層であり、かつ陰極と該発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けてなり、電圧により発光波長が変化することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

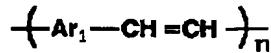
(3) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が共役系高分子と蛍光性低分子化合物とが混合されてなる層であり、かつ陽極と該発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けてなり、電圧により発光波長が変化することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(4) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が共役系高分子と蛍光性低分子化合物とが混合されてなる層であり、かつ陰極と該発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層と、陽極と該発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層とを設けてなり、電圧により発光波長が変化することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0007】以下、本発明の有機EL素子について詳細に説明する。まず、本発明の有機EL素子に用いられる材料について説明する。本発明に用いられる共役系高分子は高分子主鎖が  $s p^2$  混成している炭素原子が連続して結合している高分子をいい、具体的にはポリアセチレンおよびその誘導体、2価の芳香族炭素水素基が炭素-炭素結合により高分子化したものおよびその誘導体、2価の芳香族性複素環基が炭素-炭素結合により高分子化したものおよびその誘導体、並びに2価の芳香族炭素水素基または2価の芳香族性複素環基とビニレン基とが炭素-炭素結合して高分子化したものおよびそれらの誘導体が例示される。上記の共役系高分子のうちで、強い蛍光を示す観点から好ましいのは化1または化2で表されるものである。

【0008】

【化1】

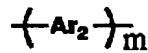


(式中、 $Ar_1$  は、炭素数1～20のアルキル基および炭素数6～20の芳香族炭化水素基からなる群から選ばれた少なくとも1つの基が核置換されていてもよい2価の芳香族炭化水素基、または炭素数1～20のアルコキシ基およびアルキルチオ基からなる群から選ばれた少な

くとも1つの基が核置換された芳香族炭化水素の誘導体からなる2価の基である。nは5以上の整数を表す。)

【0009】

【化2】



(式中、 $Ar_2$  は、炭素数1～22のアルキル基および炭素数6～22の芳香族炭化水素基からなる群から選ばれた少なくとも1つの基が核置換されていてもよい2価の芳香族炭化水素基または芳香族性複素環化合物基、または炭素数1～22のアルコキシ基およびアルキルチオ基からなる群から選ばれた少なくとも1つの基が核置換された芳香族炭化水素の誘導体からなる2価の基または芳香族性複素環化合物の誘導体からなる2価の基であり、かつ該芳香族環または芳香族性複素環が隣接する繰り返し単位の該芳香族環または芳香族性複素環と連続したπ電子共役系を形成するものである。mは5以上の整数である。)

【0010】化1中の $Ar_1$  としてはp-フェニレン基、

20 ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、アントラセン-9,10-ジイル基などの2価の芳香族炭化水素基；それらに炭素数1～20のアルキル基および炭素数6～20の芳香族炭化水素基から選ばれた基を基当たりに少なくとも一つ核置換した2価の芳香族炭化水素基；炭素数1～20のアルコキシ基およびアルキルチオ基からなる群から選ばれた少なくとも1つの基が核置換された芳香族炭化水素の誘導体からなる2価の基が挙げられる。強いエレクトロルミネッセンスを示す基としてはp-フェニレン基が好ましい。上記化1または化2で表わされる共役系高分子は、蛍光性低分子化合物との混合の容易さから、可溶性中間体を経て得られたものまたはそのものが溶剤に可溶性のものが好ましい。このためには炭素数4～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基からなる群から選ばれた少なくとも1つ以上の基が核置換している共役系高分子誘導体が好ましい。また、これらの芳香族炭化水素基、芳香族性複素環化合物基を2種類以上分子中に有するアリーレンビニレンの共重合体も本発明に含まれる。

40 【0011】さらに、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基並びに炭素数6～20の芳香族炭化水素基から選ばれた基のうちで、炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-ブチル基、イソプロピル基などであり、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-ブチル基が好ましい。

50 【0012】また、炭素数1～20のアルコキシ基とし

では、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3-メチルブトキシ基、イソブリュオキシ基などであり、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3-メチルブトキシ基がほしい。

【0013】炭素数1～20のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基、2-エチル-1-ヘキシルチオ基、3-メチル-1-ブチルチオ基、イソプロピルチオ基などであり、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、2-エチル-1-ヘキシルチオ基、3-メチル-1-ブチルチオ基が好ましい。炭素数6～20の芳香族炭化水素基としてはフェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アルキルフェニル基、1-ナフタレン基、2-ナフタレン基が例示される。

【0014】化1で表される共役系高分子として、具体的にはポリ-p-フェニレンビニレン、ポリ(2,5-ジメチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジペンチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘプチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジオクチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジデシル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジエトキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジペンチルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジデシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジペンチルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘプチルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジメトキシ-5-ラウリルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ヘプチルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ラウリルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-(3'-メチル-ブトキシ)-p-フェニレンビニレン)などが例示される。

【0015】これらの中で、ポリ(2, 5-ジペンチル

—p—フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジヘキシル—p—フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジヘプチル—p—フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジオクチル—p—フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジペンチルオキシ—p—フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジヘキシルオキシ—p—フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジヘプチルオキシ—p—フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジオクチルオキシ—p—フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジデシルオキシ—p—フェニレンビニレン)、ポリ(2—メトキシ—5—ヘキシルオキシ—p—フェニレンビニレン)、ポリ(2—メトキシ—5—(3'—メチル—p—トキシ) —p—フェニレンビニレン)が好ましい。これらの共役系高分子は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0016】化2中のAr<sub>1</sub>としては、p-フェニレン基、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、アントラゼン-9,10-ジイル基などの2価の芳香族炭化水素基；それらに炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基並びに炭素数6～20の芳香族炭化水素基から選ばれた基を基当たりに少なくとも一つ以上核置換した誘導体；2,5-チエニレン基などの2価の芳香族性複素環化合物基；またはそれらに炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基並びに炭素数6～20の芳香族炭化水素基から選ばれた基を基当たりに少なくとも一つ以上核置換した誘導体が挙げられる。強いエレクトロルミネッセンスを示す基としてはp-フェニレン基、2,5-チエニレン基またはその置換体が好ましい。Ar<sub>1</sub>の置換体として用いることのできる炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基並びに炭素数6～20の芳香族炭化水素基についてはAr<sub>1</sub>に例示した上記の基が同様に用いられる。

【0017】化2で表される共役系高分子として、具体的にはポリ-3-ヘプチル-チオフェン、ポリ-3-オクチル-チオフェン、ポリ-3-ドデシル-チオフェン、ポリ-3-オクダデシル-チオフェン、ポリ-3-ドコシル-チオフェン、ポリ-3,4-ジヘプチル-チオフェン、ポリ-3,4-ジオクチル-チオフェン、ポリ-3,4-ジドデシル-チオフェン、ポリ-3,4-ジオクダデシル-チオフェン、ポリ-3,4-ジドコシル-チオフェン、ポリ-3-ヘプチルオキシ-チオフェン、ポリ-3-オクチルオキシ-チオフェン、ポリ-3-ドデシルオキシ-チオフェン、ポリ-3-オクダデシルオキシ-チオフェン、ポリ-3-ドコシルオキシ-チオフェン、ポリ-3,4-ジヘプチルオキシ-チオフェン、ポリ-3,4-ジオクチルオキシ-チオフェン、ポリ-3,4-ジドデシルオキシ-チオフェン、ポリ-3,4-ジコシルオキシ-チオフェン、ポリ-3-ヘプチル-1,4-フェニレン、ポリ-3-オクチル-1,4-フェニレン、ポリ

-3- ドデシル-1, 4- フェニレン、ポリ-3- オクダデシル-1, 4- フェニレン、ポリ-3- ドコシル-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジヘプチル-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジオクチル-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジドデシル-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジオクダデシル-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジドコシル-1, 4- フェニレン、ポリ-3- ヘプチルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-3- オクチルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-3- ドデシルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-3- ドコシルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-3- ポリ-2, 5- ジヘプチルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジオクチルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジドデシルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジオクダデシルオキシ-1, 4- フェニレンなどが例示される。

【0018】これらの中でポリ-3- ヘプチル- チオフェン、ポリ-3- オクチル- チオフェン、ポリ-3- ドデシル- チオフェン、ポリ-3- オクダデシル- チオフェン、ポリ-3- ドコシル- チオフェン、ポリ-2, 5- ジヘプチルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジオクチルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジドデシルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジオクダデシルオキシ-1, 4- フェニレン、ポリ-2, 5- ジドコシルオキシ-1, 4- フェニレンなどが例示される。

【0019】化1または化2において、nまたはmは繰り返し単位の数を表し、5以上であれば特に限定されないが、余りにも小さすぎると均一な膜が得られにくい場合があり、また余りに大きすぎても溶解性が低下し、均一に製膜することが困難になる場合があるのでnの範囲は10~30000が好ましく、10~10000がより好ましい。

【0020】これらの可溶性中間体を経て合成される共役系高分子、あるいは有機溶媒可溶の共役系高分子を用いることにより、中間体と蛍光性低分子化合物の混合溶液から製膜し、共役系高分子への転換処理を施すか、あるいは有機溶媒可溶な共役系高分子と蛍光性低分子化合物の混合溶液から製膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけによく、製造上非常に有利である。

【0021】上記化1で示されるポリ(アリーレンビニレン)の合成法としては特に限定されないが、例えば特開平1-254734号公報、特開平1-79217号公報等に記載されている方法が用いられる。すなわち、例えば、相当するビス(ハロゲン化メチル)化合物、より具体的には2, 5-ジヘプチルオキシ-p-キシリレンジブロミドを、キシリレン/第三級ブチルアルコール混合溶媒中、第三級ブトキシカリウムを用いて重合させる脱ハロゲン化水素法を挙げることができる。また、相当するホスホニウム塩とアルデヒドとをリチウムアルコートを触媒として反応させる方法であるWittig

法、相当するスルホニウム塩をアルカリ存在下に重合させ、ついで脱スルホニウム塩処理を行なうスルホニウム塩分解法などが例示される。

【0022】上記化2で示される共役系高分子の合成方法としては特に限定はないが、例えば、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Japanese Journal of Applied Physics), 23巻、L899ページ、1984年に記載の方法が用いられる。すなわち、3-アルキルチオフェンを塩化第2鉄を酸化剤として重合する方法を挙げることができる。

【0023】また、これらの高分子化合物を有機EL素子の発光層として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフによる分別等の純化処理をすることが望ましい。

【0024】本発明において、共役系高分子に混合して使用する蛍光性低分子化合物は、繰り返し構造単位からなる重合体ではない蛍光性を示す低分子化合物または繰り返し構造単位が2個もしくは3個からなる蛍光性を示すオリゴマーである。該蛍光性低分子化合物は、用いる共役系高分子の蛍光ピーク波長と異なる蛍光ピーク波長を有するものが好適に使用される。該蛍光性低分子化合物としては、ナフタレン誘導体；アントラセンおよびその誘導体；ペリレンおよびその誘導体；ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類；8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体；芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンおよびそれらの誘導体；またはテトラフェニルブタジエンおよびその誘導体などが挙げられる。該蛍光性低分子化合物として前記の化合物からなる群の少なくとも1つを用いることが好ましい。具体的には、例えば特開昭57-51781号公報、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。これらの中で、クマリン系色素、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体が好ましい。

【0025】蛍光性低分子化合物を共役系高分子に混合する濃度としては、特に制限はないが、その量は少なすぎると多色化の効果が小さく、多すぎると共役系高分子の発光の寄与が小さくなるのでやはり多色化の効果が小さくなる。使用する蛍光性低分子化合物の分子量によつ

ても異なるが、混合する濃度は共役系高分子と蛍光性低分子化合物の合計に対して29重量%を超える95重量%以下が好ましく、さらに好ましくは40重量%以上、90重量%以下である。

【0026】次に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子として、化1、化2で示される共役系高分子と蛍光性低分子化合物の混合層に隣接して、正孔輸送層および/または電子輸送層を設けた素子について説明する。これらの層に用いる材料としては、使用する共役系高分子に対して正孔輸送性あるいは電子輸送性が高ければ特に限定されない。例えば、正孔輸送性化合物として

は芳香族ジアミン化合物、ポリビニルカルバゾールなどが例示される。電子輸送性化合物としてはオキサジアゾール系化合物、ベンゾキノン系化合物、ナフトキノン系化合物、アントラキノン系化合物、テトラシアノアヌラキノジメタン系化合物、ジフェニルジシアノエチレン系化合物、フルオレノン系化合物、ジフェノキノン系化合物などが例示される。

【0027】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135361号公報、同2-135359号公報、同3-152184号公報に記載されているものなど公知のものが使用可能である。正孔輸送性化合物としては、芳香族ジアミン化合物が好ましく、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビスマチルフェニルジアミノ-ビフェニレンが特に好ましい。電子輸送性化合物としては、オキサジアゾール系化合物、ベンゾキノン系化合物、アントラキノン系化合物が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノンが特に好ましい。正孔輸送性化合物または電子輸送性化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0028】本発明の有機EL素子の構造について以下に述べる。陽極および陰極からなる一対の電極で、透明または半透明な電極としては、ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に透明または半透明の電極を形成したものが用いられる。陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、酸化スズ(NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

【0029】次いで、この陽極上に共役系高分子と蛍光性低分子化合物とを含む発光層を形成する。製膜方法としてはこれら材料の混合液を使用してスピンドルコート法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法または真空蒸着法が例示されるが、混合溶液をスピンドルコート法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法により製膜するのが特に好ましい。

【0030】発光層の膜厚としては0.5nm～10μm、好ましくは1nm～1μmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためにには10～500nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、室温以上で材料の分解温度以下、具体的には30～330℃、好ましくは60～300℃、さらに好ましくは100～250℃の温度で熱処理することが望ましい。熱処理する時間としては、溶媒を除去するためには少なくとも10分以上処理することが好ましく、実用的には1～24時間がより好ましい。次いで、発光層上に電極を設ける。

この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、MgとAgの合金(以下、Mg-Ag合金と記載することがある)、In-Ag合金、Mg-In合金、グラファイト薄膜等が用いられる。これらの中ではMg-Ag合金、Mg-In合金が好ましい。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等公知の方法が用いられる。

【0031】また、別の態様である発光層に正孔輸送層10および/または電子輸送層を積層させる場合には上記の製膜方法を用い、正孔輸送層を設ける場合にはまず、発光層を製膜する前に、正孔輸送層を設け、ついで発光層を設ける。また、電子輸送層を設ける場合には、発光層を設け、その上に電子輸送層を形成する。両方の層を設ける場合には正孔輸送層、発光層、電子輸送層を順次形成する。正孔輸送層あるいは電子輸送層の材料としては、前述の正孔輸送性化合物あるいは電子輸送性化合物が用いられる。

【0032】正孔輸送性化合物または電子輸送性化合物20の製膜方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、粉末状態からの真空蒸着法、あるいは溶媒に溶かした後のスピンドルコート法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法が挙げられる。また、正孔輸送性化合物または電子輸送性化合物にさらに化1または化2で表される共役系高分子またはそれとは別の高分子化合物を加えて、溶液状態または溶融状態で混合し分散させた後のスピンドルコート法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法を用いることができる。混合する高分子化合物としては、特に限定されないが、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。

【0033】具体的には、化1で表されるポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジメチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)およびその誘導体、化2で表されるポリチオフェンおよびその誘導体、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。製膜が容易に行なえるという点では、塗布法を用いることが好ましい。

【0034】発光層の膜厚は上記の単独膜の場合と同様に、0.5nm～10μmが好ましく、さらに好ましくは1nm～1μmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためにには10～500nmの範囲が好ましい。また、膜作成条件も同様である。正孔輸送層あるいは電子輸送層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと素子の抵抗が増加し、高

い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、正孔輸送層あるいは電子輸送層の膜厚は0.5nm～10μmが好ましく、より好ましくは1nm～1μm、さらに好ましくは5～200nmである。

【0035】次いで、正孔輸送層に発光層が積層されている場合には発光層上に、また発光層に電子輸送層が積層されている場合、および正孔輸送層、発光層および電子輸送層が積層されている場合には電子輸送層上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となり、発光層単独の場合と同様の電極材料が利用でき、In-Ag合金、Mg-In合金、グラファイト薄膜等が用いられ、さらにこれらの中ではMg-Ag合金、Mg-In合金が好ましい。

【0036】なお、本発明のEL素子の構造としては、これまで述べた陽極/発光層/陰極（/は層を積層したことを示す）、陽極/発光層/電子輸送層/陰極あるいは陽極/正孔輸送層/発光層/陰極の構造以外に、陽極と発光層の間、または陰極と電子輸送層との間に高分子化合物のバッファー層を有する組み合わせの構造、すなわち陽極/バッファー層/発光層/陰極、陽極/バッファー層/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/バッファー層/陰極、陽極/バッファー層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/発光層/バッファー層/陰極、陽極/バッファー層/陰極、陽極/バッファー層/発光層/電子輸送層/バッファー層/陰極、陽極/バッファー層/発光層/バッファー層/陰極、陽極/バッファー層/正孔輸送層/発光層/バッファー層/陰極、陽極/バッファー層/陰極、陽極/バッファー層/発光層/電子輸送層/バッファー層/陰極のような構造をとることもできる。

【0037】バッファー層に用いる高分子化合物としては特に限定されないが、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。例えば、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリンおよびその誘導体；ポリチオフェンおよびその誘導体；ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）およびその誘導体；ポリシランおよびその誘導体などが例示される。成膜が容易に行なえるという点では、塗布法を用いることが好ましい。バッファー層の厚みは通常0.5nm～10μmが好ましく、電流密度を上げて発光効率を上げるためにより好ましくは1～500nm、さらに好ましくは2～100nmである。

### 【0038】

【実施例】以下本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 参考例1

第3ブチルアルコール176gに第3ブトキシカリウム9.9gを溶解した液に、2, 5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジプロミド20.7gのキシリレン溶液200gを、還流下、約30分かけて滴下した後、さらに7時間加熱還流を続けた。次に、重合液を室温まで冷却

した後、これをメタノール中に注ぎ込み、赤色の沈澱物を得た。ろ過により沈澱物を回収し、メタノール、続いてエタノール/水混合溶媒、さらにメタノール、最後にエタノールで洗浄した。これを減圧乾燥して、赤色のポリ-2, 5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン（C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O-PPV）36gを得た。得られたポリマーについて、ゲルパーキエーションクロマトグラフ（GPC）によるポリスチレン換算の数平均重合度を求めたところ約160であった。

#### 【0039】実施例1

スペッタリングによって、20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、参考例1で得られたポリ-2, 5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレンと蛍光性化合物としてトリス（8-キノリノール）アルミニウム〔ポリ-2, 5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレンとの混合割合は70wt%〕の1wt%トルエン溶液を用い、スピンドルにより約120nmの厚みで製膜した。次いで、これを減圧下60℃で1時間乾燥した後、その上に陰極として、MgとInの合金を100nm蒸着して、有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度は3×10<sup>-6</sup>Torr以下であった。

【0040】この素子に電圧を15.0V、17.5V、20.0V、22.5Vと順次昇圧しながら、発光色、発光スペクトルを測定した。低い電圧では橙色であるが、電圧が高くなるにつれ、黄緑色に変化した。この時の発光スペクトル変化を図1に示した。低電圧ではポリ（2, 5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン）の蛍光スペクトルにほぼ一致する発光スペクトルを示しているが、電圧の増加とともに520nmにピークが現われ、電圧とともにその強度は増加した。

#### 【0041】比較例1

トリス（8-キノリノール）アルミニウムを混合しない以外は実施例1と同じ方法で100nmの厚みのポリ（2, 5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン）の発光層を作成し、その上に、トリス（8-キノリノール）アルミニウムを100nmの厚みで真空蒸着により製膜した。これに実施例1と同様にMgとInの合金を100nm蒸着して有機EL素子を作製した。この素子に17.5、25.0Vと順次電圧を加えていったところ、橙色の発光が見られたが、発光色に変化はほとんどなかった。この時の発光スペクトル変化を図2に示した。

#### 【0042】

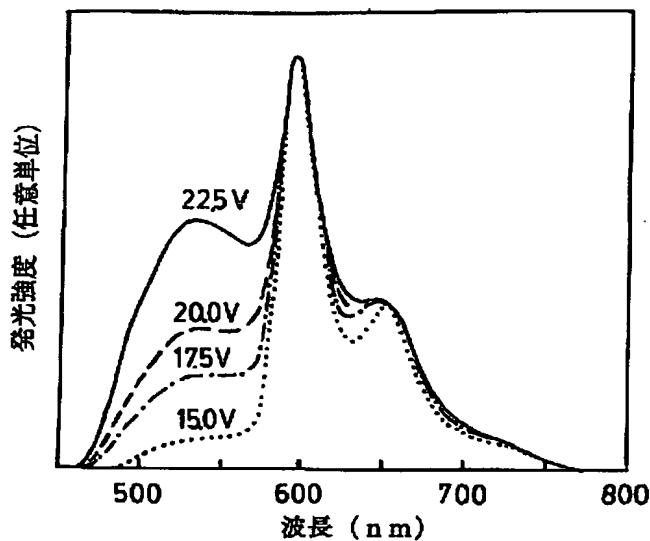
【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機EL素子は、従来のものと比較して、電圧を加えると発光色が変化し、多色のバックライトとしての面状光源、フラットパネルカラーディスプレイ等の装置としての使用が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の有機EL素子の発光スペクトル変化を示す図。

【図2】比較例1の有機EL素子の発光スペクトル変化 \* \* を示す図。

【図1】



【図2】

